

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-217654

(43)Date of publication of application : 17.12.1983

(51)Int.Cl.

C22C 14/00

C22C 27/02

C22C 27/06

(21)Application number : 57-098993

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
KOATSU GAS KOGYO KK

(22)Date of filing : 09.06.1982

(72)Inventor : OSUMI YASUAKI
SUZUKI HIROSHI
KATO AKIHIKO
OGURO KEISUKE
SUGIOKA TAKAO
FUJITA TOSHIKI

(54) TITANIUM-CHROMIUM-VANADIUM ALLOY FOR OCCLUDING HYDROGEN

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hydrogen occluding alloy excellent in practicality, obtained by melting and solidifying Ti, Cr and V in a specific ratio.

CONSTITUTION: Ti, Cr and V is mixed to be melted in a high purity Ar atmosphere and the molten mixture is allowed to cool to obtain an intermetallic compound having a hexagonal crystal structure having a composition shown by formula [1]. This compound is comminuted into a fine powder to be used as a hydrogen occluding alloy. This alloy forms metal hydride at a temp. of 100W 250° C sufficiently utilizable as industrial waste heat under 1W10atm, has a hydrogen occluding amount not inferior to an Mg alloy, is easy in activation and is a hydrogen occluding alloy fast in a hydrogen occluding and releasing speed and excellent in practicality.

$$Ti_xCr_yV_z$$

$$0 < x < 2, 0 < y < 2, 0 < z < 2$$

$$x+y+z=14 \pm 1.0$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-38293

⑤ Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公告 昭和59年(1984) 9月14日
C 22 C 14/00	CCC	6411-4K	発明の数 1
C 01 B 3/00		7918-4G	
C 22 C 27/02	101	6411-4K	
27/06	CCC	6411-4K	

(全 4 頁)

1

2

⑭ チタン-クロム-バナジウム系水素吸蔵用合金

⑯ 特 願 昭57-98993
 ⑰ 出 願 昭57(1982) 6月9日
 ⑱ 公 開 昭58-217654
 ⑲ 昭58(1983)12月17日

⑳ 発 明 者 大角 泰章
 箕面市桜ヶ丘 1丁目17番25号
 ㉑ 発 明 者 鈴木 博
 池田市五月丘 1丁目10番16号
 ㉒ 発 明 者 加藤 明彦
 松原市北新町 4丁目 2番36号
 ㉓ 発 明 者 小黑 啓介
 池田市五月丘 3丁目 4番13号
 ㉔ 発 明 者 杉岡 孝雄
 大阪市北区堂山町 1番 5号 高压
 ガス工業株式会社内
 ㉕ 発 明 者 藤田 敏明
 大阪市北区堂山町 1番 5号 高压
 ガス工業株式会社内
 ㉖ 出 願 人 工業技術院長
 ㉗ 復 代 理 人 弁理士 松野 英彦
 ㉘ 出 願 人 高压ガス工業株式会社
 大阪市北区堂山町 1番 5号
 ㉙ 代 理 人 弁理士 松野 英彦

水素化合物を形成する水素吸蔵用合金に関する。

水素は資源的に制限がなくクリーンであること、輸送及び貯蔵が容易であること等の理由から化石燃料に代る新しいエネルギー源として注目されて

5 いる。

しかし、水素は常温で気体でありしかも液化温度が極めて低いから、その貯蔵技術が重要となる。この貯蔵法としては水素を金属に吸蔵させ金属水素化合物として貯蔵する方法があり、このような金属水素化合物は水素を液体水素とほぼ同じ程度あるいはそれ以上の密度で貯蔵し得るため、最近注目を集めている。また金属による水素の吸蔵・放出反応は可逆的であり、反応に伴って相当量の反応熱が発生し或は吸収されること、及び水素の吸蔵放出圧力が温度に依存することを利用して冷暖房装置や熱エネルギー→圧力(機械)エネルギー変換装置等への応用研究も進められている。

10

15

20

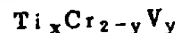
25

従来から水素を多量に吸蔵し、金属水素化合物を形成する水素貯蔵用材料として Ca, Li, K, Ti, V, Mg、希土類元素などが知られており、また最近では鉄-チタン系、ランタン-ニッケル系、カルシウム-ニッケル系、マグネシウム-ニッケル系、マグネシウム-銅系などの金属間化合物も知られている。

これらの金属あるいは合金は、それぞれに適した水素圧と温度との関係において水素を吸蔵する水素化反応およびその逆の分解放出反応を容易に行う。しかしながら、実用化に際しては圧力・温度の制約を受けるので当然その種類は限定される。たとえば工業的に多用される水素の圧力は約 1 ~ 10 気圧であるから水素平衡圧がこの範囲であつてかつ平衡時の温度が実際に吸蔵用材料を使用するときの使用温度範囲に含まれる吸蔵用材料を選定する必要がある。もしこの選定をあやまれば平衡圧が異状に上昇したり又は常圧以下に低下したりして、いずれも実用面や装置の安全性の点で問題が多い。

㉚ 特許請求の範囲

1 一般式



(式中、x, y は天々 $0.8 \leq x \leq 1.4$ および $0 < y < 2$ である。但し、y は 0 及び 2 を除く) で表わされるチタン-クロム-バナジウム系水素吸蔵用合金。

発明の詳細な説明

本発明はチタン系水素吸蔵用合金に関し、特に工業的な排熱として十分存在し得る利用温度範囲 100 ~ 250℃、水素圧力 1 ~ 10 気圧で金属

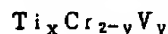
30

35

一方、従来の金属水素化物のなかで高温領域で利用され水素吸蔵量が非常に多いことで知られている金属あるいは合金としてMg およびMg 系合金がある。しかしMg は活性化に高温・高圧を要し水素化物形成および水素化物からの水素放出に極めて長時間を要するという欠点がある。上記の問題点が少し改善された合金としてマグネシウム-ニッケル系、マグネシウム-銅系合金があるが、なお活性化が難しく水素吸蔵・放出速度が遅いなどの問題点を残し、まだ完全に改善されるに至っていない。

そこで本発明はMg 系合金に匹敵する水素吸蔵量を有し、工業的な排熱として十分存在し得る利用温度範囲100~250℃で1~10気圧の解離平衡圧を示し、さらに活性化が容易でしかも水素吸蔵・放出速度が極めて速い全く新規な水素吸蔵用合金を与えるものである。

すなわち本発明の要旨は一般式、



(式中x, yは夫々 $0.8 \leq x \leq 1.4$ および $0 < y < 2$ である。

但しyは0と2を除く)で表わされる水素吸蔵用合金に存する。

本発明の上記チタン系合金は本発明者等が始めて開発した新規な合金であり、(1)水素吸蔵量が非常に多くMg 系合金に匹敵する、(2)広い良好なプラトー領域を有する、(3)活性化が容易である、(4)工業的に有利な利用範囲、すなわち100~250℃の温度で1~10気圧の解離平衡圧を示す、(5)水素化物の生成熱が小さい、(6)水素吸蔵・放出速度がきわめて速いである、(7)組成比によつて水素吸蔵・放出特性を連続的に変化させることが可能であり、このことは使用目的に応じて適当な組成比を選択できるなど水素吸蔵用合金としてすぐれた特性を有している。

本発明の水素吸蔵用合金はTi, Cr及びVからなる三元系合金であり六方晶形の結晶構造を有する金属間化合物を形成し、一般式 $\text{Ti}_x\text{Cr}_{2-y}\text{V}_y$ で表わされる水素吸蔵用合金である。但し式中xは0.8~1.4の範囲の数であり、yは0~2の範囲の数でありyは0及び2を除く。ここでxが1.4を越えると吸蔵水素の放出が困難であり高温加熱或は真空加熱(又は若干の減圧加熱)の条件下でなければ水素の放出が行われなくなり、xが

0.8より小さい数になると活性化が極めて困難になる。またyが0のときは全く特性の異なる金属水素化物になつてしまい、yが2のときは吸蔵した水素を殆んど放出しなくなり、yが0あるいは2では水素吸蔵用合金として実用的ではない。

本発明の水素吸蔵用合金は、Ti-Cr系合金を母合金としてCrを第三元素のVで置換することにより、母合金のもつ特性を大幅に改善し水素吸蔵量においてMg 系合金に匹敵する水素貯蔵用合金である。たとえば母合金である TiCr_2 は-78℃で約0.2気圧の解離平衡圧を示し、水素吸蔵量は約2.4 wt. %であるのに比べ母合金のCrをVで置換した本発明の水素吸蔵用合金 $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{V}_{1.2}$ は150℃で約1~2気圧の解離平衡圧を示し、水素吸蔵量は約3.8 wt. %と非常に多くなり、Mg 系合金たとえば Mg_2Ni の水素吸蔵量約3.6 wt. %を越える値を示す。

本発明合金の製造は何ら制限されず公知の方法をすべて適用できるが最も好ましいのはアーク溶解法である。

即ち、Ti, Cr及びVの各元素を秤取して混合した後任意の形状にプレス成形し、次いでこれをアーク溶解することにより容易に製造することができる。このようにして得た水素吸蔵用合金は表面積を拡大し水素吸蔵能力を高める為に粉末状にして使用するのがよい。

この様にして得た粉末状の水素吸蔵用合金は極めて容易に活性化することができ、活性化後は大量の水素を比較的低い温度及び圧力で急速に吸蔵し且つ放出する。例えば上記合金粉末を適当な容器に充填し、減圧下300℃以下の温度で脱ガス処理して活性化を行つた後、100℃以上の温度で水素を封入し例えば40 kg/cm²以下の水素圧を印加することにより、数分以内でほぼ飽和状態まで水素を吸蔵させることができる。またこの金属水素化物からの水素の放出は該水素化物を100℃以上に加熱するかわずかに減圧し或は双方を組み合わせて実施することにより、数分以内で効率良く行うことができる。

本発明の水素吸蔵用合金は概略以上の様に構成されており、後述する実施例でも明らかにする如く水素吸蔵材料として要求される諸性能を全て具備するものである。しかもこの合金は活性化が極めて容易であり、大量の水素を極めてすみやかに

密度高く吸蔵し得ると共に水素の吸蔵・放出反応が可逆的に行われ吸蔵と放出を何回繰り返しても合金自体の劣化は実質的に認められず、更には酸素、窒素、アルゴン、炭酸ガスの様な不純ガスによる影響が殆んどない等の諸特性を有しており、理想的な水素吸蔵用材料とすることができる。従つて本来の水素吸蔵用材料としての用途はもとより水素吸蔵・放出反応に伴う反応熱を利用する他の用途に対しても卓越した効果を発揮する。

次に本発明の実施例を示す。

実施例 1, 2, 3

市販のTi, Cr, 及びVを原子数比でTi:Cr:V=1.2:1.2:0.8(実施例1)、Ti:Cr:V=1.2:1:1(実施例2)及びTi:Cr:V=1.2:0.8:1.2(実施例3)となるようにそれぞれ分取しこれを高真空アーク溶融炉の銅製つば内に装入し、炉内を高純度アルゴン雰囲気とした後、約2000℃で加熱溶解して放冷しTi_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.8}、Ti_{1.2}CrV及びTi_{1.2}Cr_{0.8}V_{1.2}よりなる組成の合金を製造した。この合金を1100℃で7時間熱処理を行つた。

得られた合金を100~120メツシュに粉碎してその5.0gをステンレス製水素吸蔵・放出容器に採取し、反応器を排気装置に接続して減圧下の250℃で脱ガスを行つた。次いで器内に純度99.999%の水素を導入し水素圧を40kg/cm²以下に保持すると直ちに水素の吸蔵が起つた。水素の吸蔵が完了した後、再び排気して水素の放出を行い活性化処理を完了した。この反応容器を一定温度に維持した恒温槽に浸漬し、水素を導入した後放出水素量と圧力変化を測定し第1図の解離圧-組成等温線を得た。第1図における曲線1及び曲線2は150℃における解離圧-組成等温線であり、曲線3は160℃における解離圧-組成等温線である。図からわかるように本発明合金は良好なプラトー領域を示しバナジウムの組成が大きくなるに伴い解離平衡圧は低下し、150℃で10気圧以下の解離圧を示す。また、(表1)に示すようにバナジウムの組成が0.8から1.2まで大きくすることによつて水素吸蔵量はMg系合金に匹敵、あるいは越える3.2wt.%から3.8wt.%まで徐々に増加する。

第 1 表

合 金	水素吸蔵量(wt.%)
Ti _{1.2} Cr _{1.2} V _{0.8}	3.2
Ti _{1.2} CrV	3.5
Ti _{1.2} Cr _{0.8} V _{1.2}	3.8

実施例 4, 5

- 10 本発明の水素吸蔵用合金、例えばTi_{0.9}Cr_{1.2}V_{0.8}(実施例4)及びTi_{1.3}Cr_{1.2}V_{0.8}(実施例5)について(実施例1, 2, 3)と同様の操作で合金の製造、活性化処理及び水素化物の特性を測定した。
- 15 (表2)はTi_{0.9}Cr_{1.2}V_{0.8}及びTi_{1.3}Cr_{1.2}V_{0.8}の150℃におけるそれぞれの水素吸蔵量を示している。(表2)からわかるようにこれらの合金も(実施例1, 2, 3)に示される合金と同等の水素吸蔵能力を示し、しかも上記の水素化物の諸特性をも兼ね備えた優れた水素吸蔵用合金である。

第 2 表

合 金	水素吸蔵量(wt.%)
Ti _{0.9} Cr _{1.2} V _{0.8}	2.9
Ti _{1.3} Cr _{1.2} V _{0.8}	3.4

なお、本発明組成範囲のTi-Cr-Vの3元素合金に対して、Al, Si, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb 及びMoのいずれか1つを第4元素として組合せてTi, Cr, Vのうちのいずれかを1部置換するかも知しくは全体に僅量添加しても叙述と同様な発明効果が得られることを実験によつて確認した。

35 図面の簡単な説明

第1図は実施例1, 2, 3における本発明合金の150℃あるいは160℃における解離圧-組成等温線である。

40 符号の説明、1……実施例1合金の150℃における解離圧-組成等温線、2……実施例2合金の150℃における解離圧-組成等温線、3……実施例3合金の160℃における解離圧-組成等温線。

第1図

